

# ACRYLIC BLOCK COPOLYMER, COMPOSITION FOR VIBRATION-DAMPING MATERIAL, AND PRODUCTION METHOD FOR ACRYLIC BLOCK COPOLYMER

Publication number: JP2002201244 (A)

Publication date: 2002-07-19

Inventor(s): YAMAZAKI HIROSHI; YOSHIDA MASATOSHI

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- international: F16F15/02; C08F293/00; C08L53/00; C09K3/00; F16F15/04; F16F15/08; F16F15/02; C08F293/00; C08L53/00; C09K3/00; F16F15/04; F16F15/08; (IPC1-7): C08F293/00; C08L53/00; C09K3/00; F16F15/02; F16F15/04; F16F15/08

- European:

Application number: JP20000402624 20001228

Priority number(s): JP20000402624 20001228

## Abstract of JP 2002201244 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an acrylic block copolymer which always exhibits vibration-damping properties with a constant level or higher over a wide temperature range and can be widely used in various fields, a composition for vibration-damping materials containing the same, and a method capable of easily and efficiently producing the acrylic block copolymer. **SOLUTION:** This acrylic block copolymer is prepared by copolymerizing at least two sets of monomer components different in composition in the presence of a polyvalent (at least trivalent) mercaptan compound. Over a temperature width of at least 90 deg.C in the range of -50 deg.C to 150 deg.C, the loss tangent ( $\tan\delta$ ) of the block copolymer is 0.3 or higher. The block copolymer contains 55 wt.% or higher repeating units derived from a (meth)acrylic monomer, the total repeating unit content being 100 wt.%.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201244

(P2002-201244A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 293/00		C 0 8 F 293/00	3 J 0 4 8
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	4 J 0 0 2
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	4 J 0 2 6
F 1 6 F 15/02		F 1 6 F 15/02	Q
15/04		15/04	P
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-402624(P2000-402624)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年12月28日 (2000.12.28)	(72) 発明者	山▲崎▼ 博 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(73) 発明者	▲吉▼田 雅年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100098586 弁理士 安富 康男 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アクリル系ブロック共重合体、制振材用組成物及びアクリル系ブロック共重合体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示し、各種の分野で幅広く適用させることができるアクリル系ブロック共重合体、該アクリル系ブロック共重合体を含む制振材用組成物、及び、該アクリル系ブロック共重合体を容易かつ効率よく生産できる製造方法を提供する。

【解決手段】 異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付し、 $\tan \delta$  が $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で、温度幅 $90^{\circ}\text{C}$ 以上に渡って0.3以上であり、該アクリル系ブロック共重合体を構成する繰り返し単位は、全繰り返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰り返し単位が55重量%以上であるアクリル系ブロック共重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 異なる組成の 2 組以上の単量体成分を 3 価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付したるアクリル系ブロック共重合体であって、損失正接 ( $\tan \delta$ ) が  $-50 \sim 150^\circ\text{C}$  の間で、温度幅  $90^\circ\text{C}$  以上に渡って 0.3 以上であり、該アクリル系ブロック共重合体を構成する繰り返し単位は、全繰り返し単位を 100 重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰り返し単位が 5 重量%以上であることを特徴とするアクリル系ブロック共重合体。

【請求項 2】 異なる組成の 2 組以上の単量体成分を 3 価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付したるアクリル系ブロック共重合体であって、該異なる組成の 2 組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上のガラス転移点の最大差が  $130 \sim 200^\circ\text{C}$  であり、該アクリル系ブロック共重合体は、最初に重合反応に付する単量体成分の重量が全単量体成分の総重量 100 重量%に占める割合の 35 $\sim$ 65 重量%であり、最初に重合反応に付した単量体成分の重合率が 45%以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として得られることを特徴とするアクリル系ブロック共重合体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載のアクリル系ブロック共重合体を含んでなる制振材用組成物であって、該アクリル系ブロック共重合体の含有量は、該制振材用組成物を 100 重量%とすると、10 重量%以上であることを特徴とする制振材用組成物。

【請求項 4】 異なる組成の 2 組以上の単量体成分を 3 価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付する重合反応工程を含んでなるアクリル系ブロック共重合体の製造方法であって、該異なる組成の 2 組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各アクリル系重合体の計算上のガラス転移点 ( $T_g$ ) の最大差が  $130 \sim 200^\circ\text{C}$  であり、計算上の  $T_g$  が  $50^\circ\text{C}$  以上となる重合体が得られる単量体成分の重量が全単量体成分の総重量 100 重量%に占める割合の 35 $\sim$ 65 重量%であり、該重合反応工程は、最初に重合反応に付する単量体成分の重合率が 45%以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として行われることを特徴とするアクリル系ブロック共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル系ブロック共重合体、該アクリル系ブロック共重合体を含む制振材用組成物及びアクリル系ブロック共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 制振材用組成物は、振動の伝達により機

器類や建築物等に破壊や損傷等の不具合が生じることを避けるために用いられる制振材料を形成する組成物であり、例えば、ゴムやアスファルト系のシートを形成する組成物や塗料として用いられている他、サンドイッチ鋼板を形成するための樹脂組成物等としても適用されている。このような制振材用組成物から形成される制振材料は、通常では高分子材料を必須として構成され、高分子材料の粘弾性特性による内部摩擦を利用して外部からの振動エネルギーを吸収し、熱エネルギーに変換して振動を減衰させることにより、制振性能を発揮することができ

【0003】 ところで、このような制振材用組成物では、高分子材料のガラス転移点 ( $T_g$ ) 領域において最も高いエネルギー吸収効果を示すため、これにより制振材料の粘弾性特性を発揮する温度範囲が決まってしまう。  $T_g$  領域以外の広い温度範囲に渡って高い制振性能を発揮することは難しいという問題があった。制振性能を発揮することができる温度範囲が広いと、様々な環境条件下で高い制振性能を発揮することができることから、例えば、自動車や建築物、船舶、電気・電子機器等の各種の分野で幅広く適用させることが可能となる。

【0004】 特開平 5-272588 号公報には、  $T_g$  が  $10 \sim 40^\circ\text{C}$  の間の 2 種類の高分子を複合化し、充填材を添加した制振材が開示され、特開平 9-111132 号公報には、  $T_g$  が  $10 \sim 50^\circ\text{C}$  の間の異なるコア (芯部) を有する 2 種類の芯-殻型複合微粒子と、特定の  $T_g$  を有する重合体微粒子を含んでなる水性樹脂分散液が開示されている。しかしながら、これらの技術では、実用的な温度において制振性能を示す温度範囲が狭いうえに耐熱性が充分ではなく、また、高分子の複合化の製造工程が煩雑で不経済であるという問題があった。

【0005】 特表平 7-505431 号公報には、フォトイニファクター重合体を用いた紫外線硬化性アクリレート感圧接着剤組成物に関し、フォトイニファクター重合体が単独重合体又はランダム共重合体の場合に優れた制振性能を示すことが開示されている。しかしながら、製造工程が複雑であり、また、得られるフォトイニファクター重合体が高価となるといった問題があった。更に、フォトイニファクター重合体の機械的物性を向上させることにより各種の分野で幅広く適用させるための工夫の余地があった。

【0006】 特開平 6-287253 号公報には、  $T_g$  が  $50^\circ\text{C}$  以上であるスチレン系又は (メタ)アクリル系ブロックと、  $T_g$  が  $30^\circ\text{C}$  以下である (メタ)アクリル系ブロックとから形成される (メタ)アクリル系ブロック共重合体が開示されている。しかしながら、各ブロックの  $T_g$  が離れている場合にはその中間温度領域での制振性能が劣り、各ブロックの  $T_g$  が近い場合には低温側か高温側の制振性能が劣ることになり、広い温度範囲に

渡って高い制振性能を発揮させるための工夫の余地があった。更に、ここで開示されている重合体はジブロック構造であり、トリブロック構造、星型ブロック構造及びマルチブロック構造を有するブロック重合体に比較すると、機械的物性に劣るものであった。

【0007】特開平5-125252号公報には、ニール芳香族化合物重合体ブロックと、共役ジエンの(共)重合体ブロックと、ニール芳香族化合物と共役ジエンのうちニール芳香族化合物が漸増するテーパーブロックを有するトリブロック重合体等やその水素添加物に、軟化剤、粘着剤及び充填剤を配合した制振・減音材用組成物に、 $-50 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲において高い制振性能を示すことが開示されている。しかしながら、トリブロック重合体と二重結合を有する構造であり、その水素添加物でも残存二重結合を有するため、耐熱性、耐候性が充分ではなく、これらの基本性能を充分に向上させることにより各種の分野で幅広く適用させるための工夫の余地があった。

【0008】特開平4-312238号公報には、低Tg成分を先に重合し、次いで高Tg成分を2段階滴下することにより得られるグラフト重合体に関し、ジエン系ゴムの存在下でアクリル系乳化重合を行うことにより、得られるグラフト重合体の低温での耐衝撃性が向上することが開示されている。しかしながら、このグラフト重合体では、ランダム重合体であるため制振性能や機械的強度が充分ではなく、また、乳重合を行う場合には製造工程が煩雑で不経済であるという問題があった。

【0009】特開平8-188631号公報には、多価メルカプタンを使用し、重合体部分の組成が連続的に変化している熱可塑性付加重合体に関し、ブロック重合体でありながら相分離を起こさずに機械的強度等の機能性を高めることができることが開示されている。しかしながら、この熱可塑性付加重合体では、重合体部分がハード成分及びソフト成分により構成されているが、開示されているハード成分が30%の重合体では、ハード成分が不足しているために重合体の凝聚力が不足しており、制振性能及び機械的物性に改良の余地があった。更に、ハード成分が50%の重合体も開示されているが、この重合体では、重合で用いたソフト成分のTgが $-19^\circ\text{C}$ と高めであるために、重合体のTg範囲が $0 \sim 85^\circ\text{C}$ となり、優れた制振性能を示す温度範囲、すなわち $\tan \delta$ が0.3以上を示す温度範囲が、 $5 \sim 90^\circ\text{C}$ と比較的高温の環境下のみであった。そのためより低温環境下でも優れた制振性能を示す重合体を得るためには、更に工夫が必要とされた。更に、この重合体ではハード成分の50%がスチレンで構成されているが、スチレンを重合で用いたと連鎖移動が激しいためにブロックポリマーの生成率が悪く、制振性能及び機械的物性が向上しにくいという欠点もあった。以上のごとく特開平8-188631号公報に開示された技術では、広い温

度範囲に渡って高い制振性能を発揮させるための工夫の余地があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示し、各種の分野で幅広く適用させることができるアクリル系ブロック重合体、該アクリル系ブロック重合体を含む制振材用組成物、及び、該アクリル系ブロック重合体を容易かつ効率よく生産できる製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付するアクリル系ブロック重合体であって、損失正接( $\tan \delta$ )が $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の間で、湿度幅 $90^\circ\text{C}$ 以上に渡って0.3以上であり、上記アクリル系ブロック重合体を構成する繰り返し単位は、全繰り返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰り返し単位が55重量%以上であるアクリル系ブロック重合体である。

【0012】本発明者等は、制振性能を示す高分子材料についての種々検討するうち、動的粘弾性測定における損失正接( $\tan \delta$ )が高分子材料の制振性能の指標となることにまず着目し、また、制振性能を示す高分子材料としてアクリル系ブロック重合体が好適であることにも着目し、 $\tan \delta$ により示される特性を特定し、かつ、アクリル系ブロック重合体の繰り返し単位の構成を特定することにより、各種の分野で幅広く適用させることができる制振材用組成物とすることができるとを見だし、上記課題をめぐりに解決することができることに想到した。また、アクリル系ブロック重合体のブロック鎖のガラス転移点(Tg)を連続的に又は段階的に変化するものと、 $\tan \delta$ により示される特性を所望どおりとすることができることも見だし、本発明に到達したものである。以下に、本発明を詳述する。

【0013】本発明のアクリル系ブロック重合体は、異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付するアクリル系ブロック重合体であって、損失正接( $\tan \delta$ )が $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の間で、湿度幅 $90^\circ\text{C}$ 以上に渡って0.3以上である。アクリル系ブロック重合体とは、(メタ)アクリル系単量体を必須とする単量体成分により形成されるブロック重合体を意味する。

【0014】本明細書中において、2組以上の単量体成分における1組とは、1種又は2種以上の単量体により構成される1つの単量体成分という意味である。また、異なる組成の2組以上の単量体成分とは、少なくとも2組の異なる単量体成分を用いることを意味し、例えば、単量体成分を3組以上用いる場合には、1つの組と他の

1つの組と同じ単量体成分である組み合わせがあってもよく、そのような組み合わせがなくてもよい。

【0015】本発明では、高分子材料の制振性能を示す指標として損失正接 ( $\tan \delta$ ) を用いる。損失正接 ( $\tan \delta$ ) とは、動的粘弾性測定により得られ、損失弾性率を貯蔵弾性率で除することにより得られる値である。 $\tan \delta$  の値は、弾性率を損失させた割合が大きいほど大きくなる。弾性率を損失させることは、すなわち制振することであるから、 $\tan \delta$  の値が大きいほど制振性能が優れていることになる。なお、動的粘弾性の測定方法としては、具体的には、レオメトリックスファーマーイスト社製の動的粘弾性測定器「RDAII」(商品名)を用い、周波数10Hz、ひずみ0.2%、昇温速度3℃/分で測定する方法等が好適に適用される。

【0016】上記損失正接 ( $\tan \delta$ ) が50~150℃の間で、温度幅90℃以上に渡って0.3以上であることは、例えば、横軸に温度を、縦軸にその温度における  $\tan \delta$  をプロットした  $\tan \delta$  曲線において、下記(1)及び(2)に記載する2通りの場合を意味する。

(1)  $\tan \delta$  が0.3以上である温度幅が連続して90℃以上に渡る場合。

(2)  $\tan \delta$  が0.3以上である温度幅が不連続で複数あるが、複数の  $\tan \delta$  が0.3以上である温度幅の合計が90℃以上に渡る場合。

【0017】上記(1)の場合の具体例としては、例えば、 $\tan \delta$  が増加していき20℃で0.3を超え、80℃まで連続して0.3以上である場合等が挙げられる。この場合、 $\tan \delta$  が20~80℃の間で、温度幅100℃に渡って0.3以上である。 $\tan \delta$  曲線の形状としては特に限定されず、例えば、単調増加してもよく、途中から減少してもよく、何度も増減を繰り返してもよい。

【0018】上記(2)の場合の具体例としては、例えば、 $\tan \delta$  曲線が増加していき20℃で0.3を超え、その後減少して30℃で0.3未満となり、再び増加して50℃で0.3を超え、100℃まで0.3以上となる場合等が挙げられる。この場合、 $\tan \delta$  が20~30℃及び50~100℃の間で、温度幅50℃と50℃との合計100℃に渡って0.3以上である。 $\tan \delta$  曲線の形状としては上記(1)の場合と同様に特に限定されるものではない。

【0019】上記(1)及び(2)の場合において、50~150℃の間の全ての温度で満遍なく制振性能が求められるときには、(1)の場合が好ましく、また、ある特定の温度範囲での制振性能が特に強く要望され、その他の温度範囲の制振性能はある程度でよいときには、(2)の場合が好ましい。

【0020】本発明では、アクリル系ブロック共重合体において、 $\tan \delta$  が-30~130℃の間で、温度幅\*

\*100℃以上に渡って0.3以上であることが好ましい。より好ましくは、 $\tan \delta$  が-30~110℃の間で、温度幅110℃以上に渡って0.3以上である。最も好ましくは、 $\tan \delta$  が-30~150℃の間で、温度幅110℃以上に渡って0.5以上である。また、0℃以下の温度範囲で0.3以上となる部分が含まれていると好ましく、0.4以上となる部分が含まれていると更に好ましく、0.5以上となる部分が含まれていると特に好ましい。

【0021】本発明のアクリル系ブロック共重合体を構成する繰り返し単位は、全繰り返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰り返し単位が55重量%以上である。55重量%未満であると、アクリル系ブロック共重合体の耐熱性や耐候性等の基本性能が低下することになる。より好ましくは、70重量%以上であり、更に好ましくは、90重量%以上である。

【0022】本発明のアクリル系ブロック共重合体を製造する方法としては、異なる組成の2組以上の単量体成分を用いて3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付する方法であれば特に限定されるものではない。最も簡便な手法としては、以下に述べるように製造することが最も好適である。

【0023】本発明はまた、異なる組成の2組以上の単量体成分を3価以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付してなるアクリル系ブロック共重合体であって、上記異なる組成の2組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上のガラス転移点の最大差が130~200℃であり、上記アクリル系ブロック共重合体は、最初に重合反応に付する単量体成分の重量が全単量体成分の総重量100重量%に占める割合が35~65重量% (好ましくは、40~60重量%、更に好ましくは、43~57重量%) であり、最初に重合反応に付した単量体成分の重合率が45%以内 (好ましくは、20~40%) である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として得られるアクリル系ブロック共重合体でもある。このようなアクリル系ブロック共重合体では、ガラス転移点 ( $T_g$ ) を連続的に又は段階的に変化したブロック鎖を有することになることから、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示し、各種の分野で幅広く適用させることが可能である。

【0024】本明細書中において、単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上のガラス転移点 ( $T_g$ ) とは、単量体成分Aが単量体A1、A2、...、Anを含んでなる場合に、下記式①から求められる計算値を意味する。

【0025】

$$1/T_g = (a_1/100) \times (1/T_{g1}) + (a_2/100) \times (1/T_{g2}) + \dots$$

$$g_{a1} + \dots + (a_n / 100) \times (1 / T_{g_{a1}})$$

①

式で、 $T_{g_{a1}}$ は、単量体成分Aを重合して得られる重合体の計算上の $T_g$  (K)を表す。 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $\dots$ 、 $a_n$ は、単量体成分を100重量%として、単量体A1、A2、 $\dots$ 、 $A_n$ の重量%を表す。すなわち $A1 + A2 + \dots + A_n$ は100重量%である。 $T_{g_{a1}}$ 、 $T_{g_{a2}}$ 、 $\dots$ 、 $T_{g_{an}}$ は、単量体A1、A2、 $\dots$ 、 $A_n$ の単独重合体の $T_g$  (K)を表す。また、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上の $T_g$ の最大差が130〜200℃であるとは、異なる組成の2組以上の単量体成分において、最も高い $T_g$ を有する重合体が得られる単量体成分Aの $T_{g_{a1}}$ と、最も低い $T_g$ を有する重合体が得られる単量体成分Bの $T_{g_{b1}}$ の差が130℃〜200℃あるということである。例えば、単量体成分A、B、Cをそれぞれ重合した場合に得られる重合体の計算上の $T_g$ が100℃、50℃、−50℃であれば、計算上の $T_g$ の最大差はA−C間の150℃である。A−B間(50℃)やB−C間(100℃)の差については特に限定されるものではなく、上述した3組以上の単量体成分を用いる場合と同様にする 것이好ましい。

【0026】上記アクリル系ブロック共重合体において、ブロック鎖の $T_g$ が連続的に又は段階的に変化することになる理由としては、次の(イ)及び(ロ)の2点が挙げられる。すなわち(イ)重合系中の単量体組成が連続的に又は段階的に変化しながら重合が進行することにより、様々な単量体組成から形成されるブロック鎖が生じること、(ロ)用いる各単量体成分のうち少なくとも異なる組成の2組の単量体成分から得られる各重合体の $T_g$ が異なることから、(イ)のように単量体組成が変化すると同時に、生成するブロック鎖の $T_g$ が連続的に又は段階的に変化したブロック共重合体が得られることになる。

【0027】上記ブロック鎖の $T_g$ が連続的に又は段階的に変化したブロック共重合体が、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示すことになる理由としては、 $T_g$ が異なるブロック鎖がそれぞれの $T_g$ に近い温度範囲で振動エネルギーをよく吸収する。すなわち $\tan \delta$ が大きい値を示すため、ブロック重合体の $T_g$ の分布が幅広いならば、それだけ幅広い温度範囲で $\tan \delta$ が大きい値を示すためである。また、重合体が吸収できるエネルギーの振動数は、重合体の運動性によって変化する。重合体の運動性は $T_g$ と密接な関係があり、一般的には $T_g$ の高い重合体ほど運動性が悪く、 $T_g$ の低い重合体ほど運動性が良い。従って、上記のようにブロック鎖の $T_g$ が連続的に変化したブロック共重合体は、各ブロック鎖の運動性に応じた振動数のエネルギーを吸収することができるので、例えば10〜5000Hz等の様々な振動数の振動を吸収することが可能となる。

【0028】上記アクリル系ブロック共重合体では、損失正接( $\tan \delta$ )が−50〜150℃の間で、湿度幅

90℃以上に渡って0.3以上であることが好ましい。これにより、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示すことがより確実にできることとなる。また、アクリル系ブロック共重合体を構成することになる単量体としては各種の単量体を用いることができるが、アクリル系ブロック共重合体を構成する繰り返し単位として、上述したのと同様に、全繰り返し単位を100重量%とすると、(メタ)アクリル系単量体により形成される繰り返し単位が55重量%以上であることが好ましい。これにより、アクリル系ブロック重合体の耐熱性や耐候性等の基本性能が優れたものとなり、自動車や建築物、船舶、電気・電子機器等の各種の分野で幅広く適用させることがより確実にできることとなる。

【0029】上記アクリル系ブロック共重合体を得る場合において、上記(1)のように連続して一定以上の $\tan \delta$ 曲線を示すブロック重合体とするためには、単量体成分を滴下しながらの重合の工程で、単量体成分を滞りなく滴下し、滞りなく重合を進捗させるようにすることが好ましい。また、上記(2)のように不連続な $\tan \delta$ 曲線を示すブロック重合体を得るためには、例えば、滴下する単量体成分の滴下が途中で中断してしばらく重合を進行させ、その後再び滴下を開始するという手法で重合を行うことが好ましい。このようにすれば、重合系の組成変化が不連続となり、生成するブロック鎖の組成が不連続となって、ブロック鎖の $T_g$ の分布が不連続となるので、 $\tan \delta$ 曲線も不連続となるのである。

【0030】上記(メタ)アクリル系単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸とドロキシエチル、(メタ)アクリル酸とドロキシプロピル等のドロキシ基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル等のアルコキシアルキルエステル基含有(メタ)アクリル系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の炭素原子数1〜30のアルキルエステル基を有する(メタ)アクリル系単量体；ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール等のジ(メタ)アクリル系単量体等の1種又は2種以上が挙げられる。これら(メタ)アクリル系単量体の中でも、ジ(メタ)アクリル系単量体の使用重量が、全単量体重量100重量%の0.1〜10重量%、好ましくは0.2〜2重量%であると、架橋によって重合体の凝集力が高まり、制振性能及び機械的物性が向上するので望ましい。

【0031】上記(メタ)アクリル系単量体により形成される繰返し単位以外の繰返し単位としては、例えば、以下に記載するような(メタ)アクリル系単量体と共重合可能な単量体の1種又は2種以上から形成される繰返し単位等が挙げられる。 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレン等に代表されるスチレン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル、フマル酸のジアルキルエステル、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル、マレイン酸のジアルキルエステル、イタコン酸、イタコン酸のモノアルキルエステル、イタコン酸のジアルキルエステル等の不飽和カルボン酸やそのエステル；(メタ)アクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ニルケトン、ビニルピリジン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等。ただし、スチレンは連鎖移動を起こしやすいので、多量に用いるとブロックポリマーの生成効率が下がり、制振性能及び機械的物性が向上しにくい場合がある。スチレンの使用量は、全単量体重量100重量%の0~30重量%、好ましくは0~20重量%であることが望ましい。

【0032】上記アクリル系ブロック共重合体を得るには、異なる組成の2組以上の単量体成分を用いるのであるが、各単量体成分を重合した場合に得られる各重合体の計算上の $T_g$ の最大差が130℃以上であること、幅広い $T_g$ 分布を有し、広い温度範囲で制振性能を示す重合体を得られることになる。また、200℃を超えると、異なる組成の2組以上の単量体成分を調整しにくくなる。より好ましくは、130~180℃であり、更に好ましくは、150~180℃である。このような異なる組成の2組以上の単量体成分の好ましい形態としては、例えば、単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上の $T_g$ が-20℃(253K)以下となる1組と、単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上の $T_g$ が70℃(343K)以上となる他の1組とを必須とすることが好ましい。このような2組の単量体成分における $T_g$ の差がアクリル系ブロック共重合体を得るために用いる異なる組成の2組以上の単量体成分における $T_g$ の最大差となるように設定することが好適である。また、上記異なる組成の2組の単量体成分に3組目の単量体成分を用いる場合には、3組目の単量体成分を重合した場合に得られる重合体の計算上の $T_g$ としては特に限定されず、例えば、上記異なる組成の2組の単量体成分をそれぞれ重合した場合に得られる各重合体の計算上の $T_g$ の中間付近となるように設定することが好ましい。更に、4組目の単量体成分と2番目に低い $T_g$ となる単量体成分の $T_g$ の差、2番目に低い $T_g$ となる単量体成分と3番目に低い $T_g$ となる単量体成分の $T_g$

の差、及び、3番目に低い $T_g$ となる単量体成分と最も高い $T_g$ となる単量体成分の $T_g$ の差のそれぞれが均等となるように設定することが好ましい。5組以上の単量体成分を用いる場合も同様である。

【0033】上記アクリル系ブロック共重合体を得るために用いる異なる組成の2組以上の単量体成分における各単量体成分は、各単量体成分を100重量%とする、(メタ)アクリル系単量体を55重量%以上含む単量体成分であることが好ましい。最も好ましくは、80重量%以上である。

【0034】上記重合体の計算上の $T_g$ が少なくとも-20℃(253K)以下となる単量体成分の例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の1種又は2種以上により構成される単量体成分等が挙げられる。また、上記重合体の計算上の $T_g$ が少なくとも70℃(343K)以上となる単量体成分の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等の1種又は2種以上により構成される単量体成分等が挙げられる。更に、特に好ましい単量体成分の組み合わせを挙げるとすれば、アクリル酸ブチルを主成分とする単量体成分とメタクリル酸メチルを主成分とする単量体成分の組み合わせ、アクリル酸2-エチルヘキシルを主成分とする単量体成分とメタクリル酸メチルを主成分とする単量体成分の組み合わせ、アクリル酸2-エチルヘキシルを主成分とする単量体成分とメタクリル酸シクロヘキシルを主成分とする単量体成分の組み合わせが挙げられる。

【0035】上記アクリル系ブロック共重合体を得るための好ましい重合形態としてはラジカル重合であり、中でも、溶液重合や塊状重合が好ましい。これにより、均質なブロック重合体を得やすくなることができ、上記アクリル系ブロック共重合体のブロック構造としては、例えば、トリブロック構造、星型ブロック構造及び、ジ(メタ)アクリル系単量体や各種架橋剤を用いた場合等にこれら各種ブロック構造が結合して得られるマルチブロック構造等が挙げられる。これらの中で、星型ブロック構造及び、星型ブロック構造が結合したマルチブロック構造であることが好ましい。星型ブロック構造及びそのマルチブロック構造が好ましい理由は、ブロック効率が良くなるために機械的物性に優れたものとなるからである。星型ブロック構造及びそのマルチブロック構造であって、各ブロックの $T_g$ が連続的又は段階的に変化したものとなることによって、広い温度範囲において優れた制振性を示し、機械的物性も最も優れているものとなるのである。また、星型ブロック構造が4個の多価メルカプタンを用いた重合によって得られたものであると好ましい。

【0036】上記アクリル系ブロック共重合体の分子量としては、例えば、重量平均分子量が10000~10

00000であることが好ましい。10000未満であると、アクリル系ブロック共重合体が機械的強度や耐熱性に劣るおそれがあり、100000を超える、成型加工性、塗工性等の点で不都合が生じるおそれがある。より好ましくは、50000～500000であり、このようなアクリル系ブロック共重合体は、機械的強度、耐熱性、成型加工性、塗工性のいずれの点においても非常に優れたものとなる。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションロマトグラフィー（ゲル浸透クロマトグラフィー、GPC）によって、標準ポリスチレン換算として求められるものを意味する。

【0037】上記アクリル系ブロック共重合体の透明性については、透明であっても不透明であってもよい。また、上記アクリル系ブロック共重合体に各種添加剤等を添加したアクリル系ブロック共重合体組成物についても同様に、透明であっても不透明であってもよい。透明であるか不透明であるかを区別する基準としては、例えば、平行光線透過率で区別するとすれば、平行光線透過率が80%以上であると透明であり、平行光線透過率が80%未満であると不透明である。アクリル系ブロック共重合体では、各ブロック鎖の溶解性が充分ではない場合や、一定限度以上の架橋が施されている場合には、不透明となることもある。

【0038】本発明は更に、上記アクリル系ブロック共重合体を含んでなる制振材用組成物であって、上記アクリル系ブロック共重合体の含有量は、上記制振材用組成物を100重量%とすると、10重量%以上である制振材用組成物でもある。10重量%未満であると、制振材用組成物から形成される制振材の制振性能が充分とはならないことになる。好ましくは、30重量%以上であり、より好ましくは、50重量%以上であり、最も好ましくは、80重量%以上である。このような制振材用組成物において、アクリル系ブロック共重合体は1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0039】上記制振材用組成物は、必須成分であるアクリル系ブロック共重合体のみを含んでいてもよいが、必要に応じて他の成分を1種又は2種以上含んでもよい。上記他の成分としては、例えば、天然ゴム；スチレンブタジエンゴム等の各種重合体；ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリエチレン等の各種合成樹脂；スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体等の各種熱可塑性エラストマー；アスファルト等の揮発物質；グラファイト、マイカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、クレー等の各種充填材；天然繊維、合成繊維、ガラス繊維、金属繊維等の各種繊維；フタル酸オクチル等の各種可塑剤；シリコンオイル、プロセスオイル等の各種オイル；リン酸系難燃化剤、臭素系難燃化剤、三酸化アンチモン等の各種難燃化剤等が挙げられる。

【0040】本発明の制振材用組成物の中で上記他の成分が占める重量割合としては、制振材用組成物を100重量%とすると、90重量%未満となる。90重量%以上であると、アクリル系ブロック共重合体が少なくなり過ぎるため、制振性能が充分に発揮されないこととなる。より好ましくは、70重量%未満であり、更に好ましくは、50重量%未満であり、最も好ましくは、20重量%未満である。

【0041】本発明の制振材用組成物はまた、必要に応じて各種架橋剤を1種又は2種以上含んでもよい。このような架橋剤としては、例えば、ジエポキシ化合物、ジイソシアネート化合物等の各種多官能化合物；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の各種金属架橋剤；テトラキス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ビピリジル）1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート（商品名「アデカスタブルLA-57」、旭電工業社製）等の分子中に2個以上のヒンダードアミノ基を有する化合物等が挙げられる。このような架橋剤を用いると、重合体が架橋されることによって制振性能及び機械的物性が向上するのである。

【0042】上記架橋剤を使用する場合には、上記アクリル系ブロック共重合体中に上記架橋剤と結合することのできる官能基が必要となる。その組み合わせとしては特に限定されず、例えば、架橋剤としてジエポキシ化合物、各種金属架橋剤、ヒンダードアミノ基を有する化合物等が使用される場合には、アクリル系ブロック共重合体がカルボキシ基を有するようにすることが好ましい。また、架橋剤としてジイソシアネート化合物が使用される場合には、アクリル系ブロック共重合体が水酸基を有するようにすることが好ましい。

【0043】本発明の制振材用組成物の中で上記架橋剤が占める重量割合としては、制振材用組成物を100重量%とすると、50重量%未満とすることが好ましい。50重量%を超えると、制振材用組成物が硬くなりすぎて振動エネルギーを吸収しにくくなるおそれがある。より好ましくは、30重量%未満であり、更に好ましくは、20重量%未満である。

【0044】本発明の制振材用組成物の使用形態としては特に限定されず、例えば、各種基材に対してスプレー塗布したり、シート状にして各種基材に貼り付けたり、部材と部材の間に挿入したりする形態等が挙げられる。本発明の制振材用組成物から形成される制振材料の厚みとしても特に限定されず、目的に応じて適宜選択されることになるが、通常では1μm～10cmでよいこととなる。上記各種基材や部材としては特に限定されず、例えば、各種鋼板等の金属板、各種合板、石膏板、各種樹脂板、繊維強化樹脂板、セメント製品、コンクリート製品、モルタル製品等を用いることができる。

【0045】本発明はそして、異なる組成の2組以上の



単量体成分を3個以上の多価メルカプタン類の存在下で重合反応に付する重合反応工程を含んでなるアクリル系ブロック共重合体の製造方法であって、上記異なる組成の2組以上の単量体成分は、各単量体成分を重合した場合に得られる各アクリル系重合体の計算上のガラス転移点 ( $T_g$ ) の最大差が  $13.0 \sim 20.0^\circ\text{C}$  であり、計算上の  $T_g$  が  $5.0^\circ\text{C}$  以上となる重合体で得られる単量体成分の重量が全単量体成分の総重量  $100$  重量%に占める割合の  $3.5 \sim 6.5$  重量%であり、上記重合反応工程は、最初に重合反応に付する単量体成分の重合率が  $4.5\%$  以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することを必須として行われるアクリル系ブロック共重合体の製造方法でもある。

【0046】上記3個以上の多価メルカプタン類としては特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトールテトラサチオグリコレート (PETG) 等のトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の水酸基を3個以上有する化合物とカルボキシ基を有するメルカプタン類とのポリエステル化物；トリチオグリセリン等のメルカプト基を3個以上有する化合物；多価エポキシ化合物に酸化水素を付加させた化合物；多価カルボン酸のメルカプトエタノールエステル化物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも最も好ましくは、4価のメルカプタン類であるペンタエリスリトールテトラサチオグリコレート (PETG) である。4価のメルカプタン類である、アクリル系ブロック共重合体の生成効率が高くなり、また、成型構造を有するブロック共重合体で得られることになる。このようなメルカプタン類の使用量としては、生成するアクリル系ブロック共重合体の分子量が好適な範囲となることから、全単量体成分  $100$  重量%に対して、 $0.1 \sim 10$  重量%とすることが好ましい。

【0047】上記アクリル系ブロック共重合体の製造方法における重合反応工程で用いる単量体としては、上述したのと同様であり、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリレート、ジアクリレート、スチレン系モノマー等の1種又は2種以上が挙げられ、生成するアクリル系ブロック共重合体の全繰り返し単位を  $100$  重量%とすると、(メタ) アクリル系単量体により形成される繰り返し単位が  $5.5$  重量%以上となるように設定することが好ましい。また、好ましい重合形態も上述したのと同様であり、溶液重合や塊状重合である。重合装置としては特に限定されず、例えば、槽型反応器、管式反応器、キャスト重合、注形重合等を用いることが簡便であり好ましい。

【0048】上記重合反応工程では、重合温度として、例えば、 $-10.0 \sim 20.0^\circ\text{C}$  とすることが好ましい。より好ましくは、簡便な設備で経済的に製造できることから、 $5.0 \sim 15.0^\circ\text{C}$  とすることである。また、開始剤を

用いることは必須ではない。例えば、高温で重合を行う場合等では、開始剤を使用せずに、単量体成分及びメルカプタン類の熱重合のみでアクリル系ブロック共重合体を製造することができるためである。一方、一般的なアゾ系開始剤や過酸化系開始剤を用いて重合を行ってもよい。このような開始剤としては、例えば、 $2, 2'$  -アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) やベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0049】上記アクリル系ブロック共重合体の製造方法において、本発明の作用効果を奏するために最も肝要なことは、次の (ハ)、(ニ) 及び (ホ) の3点が挙げられる。すなわち (ハ) 各単量体成分を重合した場合に得られる重合体のガラス転移点 ( $T_g$ ) の最大差が  $13.0^\circ\text{C}$  以上となるような異なる組成の2組以上の単量体成分を用いること、(ニ) 最初に重合反応に付する単量体成分の重量が全単量体成分の総重量  $100$  重量%に占める割合の  $3.5 \sim 6.5$  重量%であること、(ホ) 最初に重合反応に付した単量体成分の重合率が  $4.5\%$  以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することである。このような3点の要件を必須として重合反応工程が行われることになる。

【0050】上記重合反応工程においては、最初に重合反応に付する単量体成分の重合率 (以下、「初期重合率」ともいう) が  $4.5\%$  以内である間に、最初に重合反応に付した単量体成分とは異なる次の単量体成分を重合反応に付することになる。初期重合率が  $4.5\%$  を超えると、最初に重合反応に付する単量体成分と、それ以外の滴下する単量体成分との混合物が重合して生成する中間的な  $T_g$  を有する共重合体ブロック鎖が少なくなり、その温度領域での制振性能が低下することになる。また、最初に重合反応に付する単量体成分が高い  $T_g$  を有する共重合体ブロック鎖を生成する場合には、初期重合率が  $10\%$  以上であることが好ましい。この場合に、初期重合率が  $10\%$  未満であると、高い  $T_g$  を有するブロック鎖が少なくなり過ぎるため、アクリル系ブロック共重合体の凝集力が弱くなり、制振材料の機械的強度や制振性能等が低下するおそれがある。より好ましくは、 $20 \sim 40\%$  である。なお、初期重合率は、最初に重合反応に付する単量体成分の重量を  $T_1$  とし、このうち重合した単量体成分の重量を  $T_2$  とすると、 $(T_2 / T_1) \times 100$  により求めることができる。

【0051】上記重合反応工程では、単量体成分を重合系に滴下することにより重合反応に付することが好ましいが、滴下時間としては、例えば、 $30 \sim 600.0$  秒とすることが好ましい。30分より速く滴下すると、通常の速度で重合が進行している場合、中間的な  $T_g$  を有するブロック鎖が生成するための時間が少な過ぎることになり、また、最初に重合反応に付する単量体成分と次に滴

下する単量体成分との混合物に近い成分から形成されるブロック鎖だけが多量に生成することとなる。すなわち重合系中の単量体組成を連続的に又は段階的に変化させながら重合を進行させることができなくなるため、アクリル系ブロック共重合体のT<sub>g</sub>の温度幅が狭くなることにより使用温度範囲が狭くなるおそれがある。

【0052】上記重合反応工程においては、異なる組成の2組以上の単量体成分を用いるのであるが、このような異なる組成の2組以上の単量体成分の形態としては、上述したのと同様である。また、異なる組成の2組以上の単量体成分を、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が高い方の単量体成分(A)と、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が低い方の単量体成分(B)とに分けると、単量体成分(A)と単量体成分(B)との重量割合(A)/(B)としては、35/65～65/35であり、更に好ましいは、40/60～60/40である。(A)/(B)が50/50に近いほど高い側のT<sub>g</sub>から低い側のT<sub>g</sub>までの各T<sub>g</sub>を有するブロック鎖を万遍なく生成させることが容易となる。なお、単量体成分(A)と単量体成分(B)とに分けるには、例えば、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が50℃以上である単量体成分をすべて単量体成分(A)とし、重合した場合に得られる重合体の計算上のT<sub>g</sub>が50℃未満である単量体成分をすべて単量体成分(B)として分けることが好ましい。単量体成分(A)及び(B)を50/50に近い割合で用い、なおかつ初期重合率を45%以下にすることによって初めて、幅広い温度範囲で高いtanδを示す重合体を得られるのである。

【0053】上記異なる組成の2組以上の単量体成分を重合反応に付する順序としては特に限定されないが、例えば、最も高いT<sub>g</sub>を有する重合体を得られる単量体成分を最初に重合反応に付することが好ましい。これにより、T<sub>g</sub>が最も高いブロック鎖を所定量生成させやすくなり、アクリル系ブロック共重合体中にT<sub>g</sub>が最も高いブロック鎖がある程度以上存在することに起因して、重合体全体としての機械的強度や耐熱性等が向上することとなる。また、最も低いT<sub>g</sub>を有する重合体を得られる単量体成分を最後に滴下して重合反応に付することが好ましい。これにより、T<sub>g</sub>が最も低いブロック鎖を所定量生成させやすくなり、アクリル系ブロック共重合体中にT<sub>g</sub>が最も低いブロック鎖がある程度以上存在することに起因して、重合体全体としての柔軟性が高まり、耐寒性が向上することとなる。

【0054】上記アクリル系ブロック共重合体の製造方法では、損失正接(tanδ)が-50～150℃の間で、温度幅90℃以上に渡って、3以上である本発明のアクリル系ブロック共重合体を容易かつ効率よく生産できることになる。従って、このような製造方法により、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を

示し、各種の分野で幅広く適用させることができる本発明のアクリル系ブロック共重合体の作用効果をより充分に発揮させることができることとなる。

#### 【0055】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中、特に所りのない限り、「部」は、「重量部」を意味する。

#### 【0056】実施例1

容量2Lのガラス製反応器に、メタクリル酸メチル(MMA) 267.3部、アクリル酸(AA) 2.7部及び酢酸エチル240部からなる単量体成分(A)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、90℃の湯浴で加熱した。内部の温度が一定となったところで、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 0.6部、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート) 6.0部及び酢酸エチル30部からなる開始剤溶液を5分間かけて投入し、重合を開始させた。

【0057】重合開始60分後、重合率が31.1%となったところで、アクリル酸ブチル(BA) 32.6.7部、AA 3.3部、酢酸エチル300部からなる単量体成分(B)の滴下を開始し、引き続き重合を進行させた。重合開始180分後(滴下開始120分後)に滴下を終了し、そのまま重合を進行させた。重合開始210分後及び重合開始240分後のそれぞれに、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 0.6部及び酢酸エチル15部からなる熟成用開始剤溶液を投入し、更に重合を進行させた。

【0058】重合開始360分後に冷却することによって重合を完了し、アクリル系ブロック共重合体溶液を得た。このときの重合率は96.0%であった。得られたアクリル系ブロック共重合体について、下記の方法により分子重量測定、動的粘弾性測定及び引張り試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0059】分子重量測定

東ソー社製の高速GPCシステム「HLC-8120G PC」(商品名)を用い、展開溶媒としてTHFを用い、アクリル系ブロック共重合体の0.1% THF溶液を注入して測定した。数平均分子量(M<sub>n</sub>)及び重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を表1に示す。

#### 【0060】動的粘弾性測定

得られたアクリル系ブロック共重合体溶液を200℃の減圧乾燥器で6時間乾燥させ、厚さ4mmの泡のないシートを得た。このシートを100℃でプレス成型して2mmのシートとし、これから直径7.9mmの試験片をくり抜いた。この試験片をレオメトリックス フォーイスト社製の動的粘弾性測定器「RDAII」(商品名)の試料台に接着し、周波数10Hz、ひずみ0.2%、昇温速度3℃/分で測定した。tanδの温度範囲を表1に示す。

## 【0061】引っ張り試験

JIS K6251「加硫ゴムの引っ張り試験方法」に準じて測定した。すなわち、ダンベル状2号形の試験片を上述した厚さ2mmのシートから3個くり抜き、23℃、65%RHの雰囲気下で、引っ張り速度500mm/分で試験し、引っ張り強度及び伸びの平均値を求めた。結果を表1に示す。

## 【0062】実施例2

容量2Lのガラス製反応器に、MMAを267.3部、AAを2.7部及び酢酸エチル240部からなる単量体成分(A2)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、90℃の湯浴で加熱した。内部の温度が一定となったところで、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.6部、PETG6.0部及び酢酸エチル30部からなる開始剤溶液を5分間かけて投入し、重合を開始させた。

【0063】重合開始60分後、重合率が34.3%となったところで、BA326.7部、AA3.3部、酢酸エチル300部からなる単量体成分(B2)の滴下を開始し、引き続き重合を進行させた。重合開始180分後(滴下開始120分後)に滴下を終了し、そのまま重合を進行させた。重合開始210分後及び重合開始240分後のそれぞれに、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.6部及び酢酸エチル15部からなる熟成用開始剤溶液を投入し、更に重合を進行させた。重合開始360分後に冷却することによって重合を完了し、アクリル系ブロック共重合体溶液を得た。このときの重合率は96.0%であった。実施例1と同様にして重合体の乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っ張り試験を行った。結果を表1に示す。

## 【0064】実施例3

容量2Lのガラス製反応器に、MMAを264.6部、AAを2.7部、テトラエチレンジリコールジアクリレート2.7部及び酢酸エチル240部からなる単量体成分(A3)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、90℃の湯浴で加熱した。内部の温度が一定となったところで、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.6部、PETG6.0部及び酢酸エチル30部からなる開始剤溶液を5分間かけて投入し、重合を開始させた。

【0065】重合開始60分後、重合率が34.3%と

なったところで、BA326.7部、AA3.3部、酢酸エチル300部からなる単量体成分(B3)の滴下を開始し、引き続き重合を進行させた。重合開始180分後(滴下開始120分後)に滴下を終了し、そのまま重合を進行させた。重合開始210分後及び重合開始240分後のそれぞれに、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.6部及び酢酸エチル15部からなる熟成用開始剤溶液を投入し、更に重合を進行させた。重合開始360分後に冷却することによって重合を完了し、アクリル系ブロック共重合体溶液を得た。このときの重合率は96.0%であった。実施例1と同様にしてアクリル系ブロック共重合体の乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っ張り試験を行った。結果を表1及び図1に示す。

## 【0066】実施例4

実施例3のアクリル系ブロック共重合体溶液50部に、ヒンダードアミンであるアデカスタブLA-57(商品名、旭電化工業社製)0.7部を添加、混合した後に、実施例1と同様にして乾燥することによって、アクリル系ブロック共重合体を含んでなる制膜材用組成物(イオン架橋物)を得た。この架橋体について、実施例1と同様にして乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っ張り試験を行った。結果を表1に示す。

## 【0067】比較例1

実施例1と同様の装置に、スチレン250部、MMA250部、酢酸ブチル250部からなる単量体成分(比較A1)を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら110℃のオイルバスで加熱した。温度が一定となったところで、ジベンタエリスリトールヘキサキスチオプロピオネート10部及び酢酸ブチル50部を投入して重合を開始させた。重合開始20分後、重合率が5.5%となったところで、アクリル酸エチル475部及びメタクリル酸25部からなる単量体成分(比較B1)を滴下し始め、そのまま重合開始200分まで180分間かけて滴下しながら重合を進行させた。滴下終了後、更に3時間重合を続けてから冷却し、ブロック共重合体溶液を得た。実施例1と同様にしてブロック共重合体の乾燥、GPC測定、動的粘弾性測定及び引っ張り試験を行った。結果を表1に示す。

## 【0068】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
Mn (万)	1.1	1.3	1.8	1.8	8.9
Mw (万)	8.3	9.5	17.4	17.4	72.1
初期仕込みの単量体混合物(A)から得られる重合体の計算上の $T_g$ (°C)	105	105	105	105	102
滴下した単量体混合物(B)から得られる重合体の計算上の $T_g$ (°C)	-50	-50	-50	-50	-19
単量体混合物(A)、(B)から得られる重合体の計算上の $T_g$ の差 (°C)	155	155	155	155	121
単量体混合物(A)、(B)の重量比(A/B)	45/55	45/55	45/55	45/55	50/50
$\tan \delta$ が0.3以上となった温度範囲 (°C)	-8~129	-11~134	-15~140	-27~140	5~90
$\tan \delta$ が0.3以上となった温度幅	137	145	155	167	85
引っ張り強度 (MPa)	1.06	1.63	2.37	3.45	5.75
引っ張り伸び率 (%)	1630	1410	1027	1010	314

【0069】実施例1~4で示した重合工程によって、表1に示すような物性を示すアクリル系ブロック共重合体を容易に得ることができた。実施例1及び実施例2の20  
アクリル系ブロック共重合体は、制振性能の指標である  $\tan \delta$  が0.3以上となった温度幅が比較例1のブロック共重合体より50°C以上も広くっており、制振材として使用できる温度範囲が大幅に広がったという点で、実用性が著しく向上している。実施例3及び実施例4のアクリル系ブロック共重合体は、 $\tan \delta$  が0.3以上となった温度幅が更に広がり、引っ張り強度も増大しているの、更に実用性が向上している。

【0070】

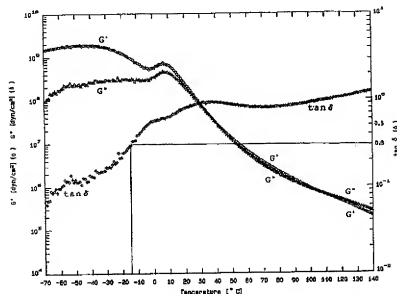
【発明の効果】本発明のアクリル系ブロック共重合体 \*30

\*は、上述の構成よりなるので、幅広い温度範囲に渡って常に一定以上の制振性能を示すことから、制振材料として使用できる温度範囲を大幅に広げることができるという点で、制振材料の実用性を著しく向上させることができ、自動車や建築物、船舶、電気・電子機器等の各種の分野で幅広く用いることができるブロック共重合体である。また、本発明のアクリル系ブロック共重合体の製造方法により、本発明のアクリル系ブロック共重合体を容易かつ効率よく生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3で得られたアクリル系ブロック共重合体を用いて作製したシートの動的粘弾性を測定した結果を示す粘弾性曲線である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F 1

テーマコード(参考)

F 1 6 F 15/08

F 1 6 F 15/08

D

Fターム(参考) 3J048 AA01 BA08 BA11 BD04

4J002 AC01X AC08X AG00X BB01X  
 BB07X BC02X BG06X BP01X  
 BP03W BP031 CF00X CP03X  
 DA026 DA036 DA066 DE126  
 DE236 DJ036 DJ046 DJ056  
 DL006 EH146 EW046 FA04X  
 FA046 FD016 FD026 FD136  
 FD140 GH00 GR00 GT00  
 4J026 HA06 HA09 HA10 HA11 HA12  
 HA15 HA16 HA19 HA20 HA22  
 HA23 HA32 HA35 HA38 HA48  
 HA49 HB06 HB09 HB10 HB11  
 HB12 HB15 HB16 HB19 HB20  
 HB22 HB23 HB32 HB35 HB38  
 HB42 HB43 HB48 HC06 HC09  
 HC10 HC11 HC12 HC15 HC16  
 HC19 HC20 HC22 HC23 HC32  
 HC35 HC38 HC42 HC43 HE01  
 HE04 HE05 HE06